

CENTRAL ASIAN JOURNAL OF THEORETICAL AND APPLIED SCIENCES

Volume: 03 Issue: 06 | June 2022 **ISSN:** 2660-5317

ВЛИЯНИЕ МАГНИЯ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Шамшидинов Исраилжон Тургунович,
доктор технический наук,
профессор, Наманганский инженерно-строительный институт.
E-mail: ***israiljon2010@mail.ru***
Тел: +998981501661

Арисланов Акмалжон Сайиббаевич,
к.т.н.старший преподаватель,
Наманганский инженерно-технологический институт.
E-mail: *arislanov2019@gmail.com*
Тел: +998941591060

Isomiddinov Oybek Najmiddin og'li,
student of 9bu-20 group, Namangan Institute of Engineering and Technological, Uzbekistan
E-mail: oisomiddinov800@gmail.com
Tel: +998941722040

Received 25th March 2022, Accepted 29th May 2022, Online 18th June 2022

Аннотация: В статье установлено, что снижением содержания магния в системе повышается степень разложения сырья. Так, при содержании MgO в жидкой фазе экстракционной пульпы равным 2,30%, коэффициент разложения составляет 95,4% (за 4-4,5 ч процесса взаимодействия), а коэффициенты извлечения и выхода составляют 93,6 и 92,6% соответственно. С уменьшением содержания MgO до 1,52-1,25% степень разложения повышается до 97,5-98,9%, а коэффициенты извлечения и выхода достигают до 95,8-97,5 и 94,8-96,8% соответственно.

Ключевые слова: высокомагнезиальных фосфатов, фосмуки Каратау, серная кислота, фосфорная кислота, воронке Бюхнера, ионы магния, модельной установке, степени разложения фосфоритов , содержания магния, катионита КУ–2, степень разложения, бедные фосфориты Каратау, экстракции фосфорной кислоты, без предварительного обогащения руды

ы, без предварительного обогащения руды.

Введение.

Определяющими факторами качества и эффективности процесса экстракции фосфорной кислоты из фосфатов являются степень разложения и кристаллообразования сульфата кальция.

В производствах ранее использовали фосфориты Каратау, содержанием P_2O_5 от 26 до 28% P_2O_5, MgO – 1-2%, нерастворимого остатка – 11-20%, CO_2 – не более 8% и др. примесей.

Volume: 03 Issue: 06 | June 2022, ISSN: 2660-5317

Снижением содержания P_2O_5, повышением магния, нерастворимого остатка и др. снижается степень разложения, ухудшается кристаллообразование, приводящее к плохой фильтрации и отмывке. Все эти факторы приводят к снижению выхода ЭФК и качество получаемого конечного продукта. Абсолютные значения степени разложения фосфата в присутствии 2-3% MgO на 3-4% меньше, чем в чистых растворах. В настоящее время перерабатывают на удобрения более бедные фосфориты Каратау содержанием 23-24,5% P_2O_5 и до 3,0-3,5% MgO.

Переработка высокомагнезиальных фосфатов на фосфорную кислоту осуществляется только после предварительной обработки (обогащения путем обезмагнивания) сырья различными способами.

Целью исследований является создание оптимальных условий в самом процессе разложения серной и оборотной фосфорной кислоты низкосортных высокомагнезиальных фосфатов без предварительного обогащения руды. Для этого проведены лабораторные исследования процесса получения фосфорной кислоты из высокомагнезиальных руд Каратау с постепенным снижением магния и полуторных окислов в системе. Снижение содержания магния и др. в системе достигалось путем понижения содержания их в оборотном растворе фосфорной кислоты, подаваемом в экстрактор.

Методы.

Опыты проводились на лабораторной модельной установке непрерывного действия: двухбанковая из нержавеющей стали ЭИ-943 с изолированным электронагревательным слоем, снабженным электромешалками и дозаторами кислот и фосмуки. Производительность установки 150 г по фоссырью. При этом время пребывания пульпы 4-4,5 ч. Рабочий объем экстракторов 2,5 л.

Разложения фосфорита осуществлялось смесью серной (92,49%) и фосфорной кислот в «горячем» (температура процесса 85±1^{O}C и во втором реакторе 80±1^{O}C) дигидратном режиме. Система работала без циркуляции пульпы. Перед началом работы экстракторы были заполнены экстракционной пульпой, полученной в производственных условиях из стандартного сырья, при нормальном технологическом режиме. Скорость перемешивания в первом реакторе 120-140, в во втором – 80-100 об/мин. Соотношение жидкой и твердой фазы около 2,5 и избыток сульфат иона в жидкой фазе в пересчете на SO_3 составляет 3,3-3,5 г/100 мл.

В ходе процесса экстракции осуществлялся ежечасный контроль за содержанием и состоянием жидкой и твердой фаз в пульпе. Осадок промывался водой по трехкратной противоточной схеме. Количество воды составляло 160 вес. частей на 100 вес. частей при разрежении 0,65 кг/м^2. Фильтрацию проводили на воронке Бюхнера через фильтр ткань (лавсановая, арт.560).

Для разложения использовали фосмуки Каратау («грубого» помола, выше 160 мкм 48%) следующего химического состава, в масс.%: P_2O_5 = 24,78; CaO = 41,0; MgO = 3,2; CO_2 = 9,1; R_2O_3 = 1,83; Fe_2O_3 = 0,95; F = 2,95 и н.о. = 11,29.

Для изучения влияния ионов магния на технологические показатели и качество получаемой ЭФК, проводилось в несколько этапов. В качестве оборотного раствора использовали типовые растворы фосфорной кислоты марки «Ч», куда вносили серную кислоту в количестве, соответствующем содержанию SO_3 в оборотном растворе фосфорной кислоты в цеховых условиях и различные количества окиси магния. Для сравнения использовали (фоновые) оборотные растворы – смесь 1-го и 2-го фильтрата получаемых при работе установки.

Обсуждение.

Результаты (табл.1 и 2) показывают, что снижением содержания магния в системе повышается степень разложения сырья. Так, при содержании MgO в жидкой фазе экстракционной

пульпы равным 2,30%, коэффициент разложения составляет 95,4% (за 4-4,5 ч процесса взаимодействия), а коэффициенты извлечения и выхода составляют 93,6 и 92,6% соответственно.

С уменьшением содержания MgO до 1,52-1,25% степень разложения повышается до 97,5-98,9%, а коэффициенты извлечения и выхода достигают до 95,8-97,5 и 94,8-96,8% соответственно. Дальнейшее уменьшение содержания магния в системе оказывает аналогичные влияния на технологические показатели.

Наблюдением габитуса и величины образующихся кристаллов сульфата кальция обнаружили существование определенной закономерности между ионами магния и кристаллообразования сульфата кальция. Характер полученных нами кристаллов показывает значительное влияние на них соединений магния.

При содержании MgO в жидкой фазе 2,30-2,16% образуются в основном ромбические кристаллы фосфогипса размером 80х60, 60х60, 40х40, 20х20 мкм и встречается много мелких кристаллов размером 10х10 мкм. С уменьшением MgO в жидкой фазе 1,52-1,16% происходит рост и изменение габитуса кристаллов – образуются пластинчатые и игольчатые кристаллы размером 100х24, 120х20, 220х20, встречаются много кристаллов размером 560х80, 400х80 и 360х28 и редко кристаллы размером 80х60 и 100х16. Дальнейшее уменьшение MgO в системе приводит к образованию неоднородных кристаллов сульфата кальция размером 520х40, 248х24, 180х24, 80х8, 80х4, 60х2 мкм и много мелких кристаллов. Исследованием экстракции фосфорной кислоты из апатитового концентрата в присутствии соединений магния установлено, что с увеличением содержания магния в сырье больше 1-1,5% MgO степень

Volume: 03 Issue: 06 | June 2022, ISSN: 2660-5317

Изменение химического состава, плотности и вязкости ЭФК в зависимости от содержания магния в оборотном растворе фосфорной кислоты

№№ опыта	I. Оборотный раствор фосфорной кислоты			Экстракционная пульпа			Продукционная ЭФК						
	P_2O_5 %	SO_3 г/100 мл	MgO %	Ж:Т	фильтруемость, сек $\tau_{ст}^{ф}$	фильтруемость, сек $\tau_{ст}^{H_2O}$	плотность, г/см^3	вязкость, спз при 20ºС	P_2O_5 %	SO_3 г/100мли	MgO %	F %	R_2O_3 %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	17,2	2,01	1,80	2,6	10,2	5,2	1,31	5,25	21,20	3,50	2,30	1,89	2,40
2	17,3	2,04	1,70	2,4	9,2	4,6	1,31	4,75	22,10	3,42	2,16	1,94	2,34
3	16,23	1,79	1,00	2,7	10,3	5,4	1,22	3,94	20,81	3,52	1,52	0,98	0,82
4	16,81	1,52	0,55	2,6	9,5	4,9	1,27	3,76	21,08	3,43	1,25	0,84	0,88
5	16,43	1,70	0,36	2,6	12,0	7,0	1,26	3,31	21,36	3,36	1,16	1,05	0,81
6	15,76	1,64	0,20	2,8	11,3	7,0	1,25	2,95	20,68	3,32	1,01	0,90	0,81
7	16,6	1,84	0,00	2,7	11,7	6,4	1,26	3,00	21,55	3,41	0,74	0,82	0,68

A. *Таблица 2*

Химический состав фосфогипса и технологические показатели процесса разложения с уменьшением в системе ионов магния

№ опыта	MgO в жидкой фазе пульпы, %	Содержание фосфогипса, %				Технологические показатели процесса				
		P_2O_5 общ.	P_2O_5 в.р.	SO_3	II. СаО	$К_р$, %	$К_{изв.}$, %	$К_{отм.}$, %	$К_{вых.}$, %	Размеры кристаллов, мкм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	2,30	1,55	0,22	50,20	36,85	95,4	93,6	98,9	92,6	Ромбические 80х60, 60х60, 40х40, 20х20, много 10х10
2	2,16	1,38	0,15	50,70	36,93	96,1	94,5	99,2	93,7	
3	1,52	1,05	0,19	50,40	36,20	97,5	95,8	99,0	94,8	Пластинчатые и игольчатые 100х24,120х20,220х20, много 500х80, 400х80, 360х28, редко 100х16, 80х60
4	1,25	0,66	0,15	51,20	36,25	98,9	97,5	99,3	96,8	
5	1,16	0,79	0,13	51,30	36,46	98,5	96,8	99,3	96,1	
6	1,01	0,98	0,13	51,50	36,68	98,3	96,4	99,3	95,7	Неоднородные 520х40, 248х36, 212х24, 180х24, 80х8, 80х4, 60х2, много мелкие
7	0,74	1,01	0,15	50,80	36,43	97,6	95,8	99,2	95,0	

разложения фосфата и фильтрующие свойства осадков ухудшаются. Это объясняется тем, что при содержании в фосфорнокислом растворе 1,5-1,75% MgO замедляется фазовый переход в гипс полугидрата сульфата кальция и зашламывания поверхности апатита сульфатом кальция (тонких игл). Таким образом, ионы магния непосредственно участвуют в процессе кристаллообразования сульфата кальция и оказывают значительное влияние на габитус и величины кристаллов. Это влияние определяется дозой ионов магния в системе.

В рассмотренных нами условиях оптимальной дозой ионов магния в жидкой фазе можно считать 1,25 масс. % в пересчете на MgO. При этом достигается хороший выход (96,8%) фосфорной кислоты концентрацией 21% P_2O_5 из высокомагнезиальных высококарбонатных бедных (24,78% P_2O_5) фосфоритовых руд Каратау «грубого» помола в «горячем» дигидратном режиме (температура разложения 85±1^{O}C и кристаллизации 80±1^{O}C, SO_3 в жидкой фазе 3,4 г/100 мл, Ж:Т = 2,6:1 и продолжительность процесса 4,5 ч).

Снижение степени разложения фосфоритов с повышением в них количества магния (выше 1,5% MgO в жидкой фазе экстракционной пульпы) связываем в основном с процессом кристаллообразования, т.е. пересыщением системы мелкими кристаллами вследствие замедления фазового перехода в гипс полугидрата сульфата кальция и зашламыванием частиц фосфорита, вследствие чего нарушается диффузионные процессы. Содержание SO_3 = 3,0-3,5 г/100 мл и MgO = 0,7-1,5% в жидкой фазе в вышеуказанных условиях является оптимальным для образования хорошо сформированных кристаллов стабильного гипса.

Из вышеуказанного следует, что снижением содержания магния в жидкой фазе пульпы до определенной концентрации (0,7-1,5% MgO) создаются благоприятные условия для процесса разложения и кристаллообразования (стабильного гипса) высокомагнезиальных фосфатов. При этом повышаются технологические показатели и достигают таких степеней, каких можно получить при переработке богатой фосфатной руды.

Для снижения содержания магния в жидкой фазе реакционной среды равным 1,2-1,5 масс. % предлагаем обработку оборотного раствора катионитом до снижения содержания в нем MgO 0,5-1,0 масс. %. При этом частично снижаются другие катионы и освобождаются фосфат и сульфат анионы.

Через катионитную очистку необходимо пропустить 375-380 вес. ч. (на 100 вес. ч. фосфорита) оборотного раствора фосфорной кислоты содержанием MgO 1,7 – 1,8 %, когда MgO в фосфатном сырье 3,2 – 3,5%. На максимальной нагрузке по очистке ионов магния от 1,02 – 1,08% до 0,3% (от 1,7 – 1,8% до 0,5% по MgO) катионит будет работать только после подключения его к системе.

После установившегося режима по содержанию MgO в жидкой фазе экстракционной пульпы (в экстракторе) до 1,2% MgO, катионит будет работать на номинальной нагрузке, т. е. в оборотном растворе фосфорной кислоты количество MgO снижается до 1%, т. е. постоянная нагрузка составляет очистка оборотного раствора (в количестве 375 – 380 вес. ч. на 100 вес. ч. фосфорита) от около 1% MgO до 0,5%.

В лабораторных условиях нами проведены исследования по ионитной очистке оборотного раствора фосфорной кислоты и использования его в процессе разложения высокомагнезиального фосфорита. В результате получили аналогичные показатели с вышеуказанными. Например, в непрерывно действующий термостатированный реактор, снабженный мешалкой, подают: 130 г/ч фосфориты с содержанием: 24% P_2O_5, 40,7% CaO и 3,5% MgO; 112 г/ч серной кислоты, концентрацией 92,5%; 470 г/час оборотного раствора фосфорной кислоты, содержащего 16,25% P_2O_5, очищенной на катионите КУ–2 в Н–форме до содержания MgO, равном 0,5%. При этом содержание MgO в жидкой фазе реакционной пульпы составляет 1,2%. Разложение ведут при 85±1^{0}C (в первом реакторе), а

Volume: 03 Issue: 06 | June 2022, ISSN: 2660-5317

кристаллизацию ведут при 80 ± 1^0C (во втором реакторе), время пребывания пульпы в экстракторе 4,5 – 5,0 ч и соотношение Ж:Т=2,5:1.

Получают 673 г реакционной пульпы, которую фильтруют через фильтр ткани на вакуум фильтре. При этом получают 382 г/ч раствора фосфорной кислоты (I-го фильтрата) и часть (147 г/ч) ее концентрацией 20,5% P_2O_5, содержащей 1,2% MgO, выводят из системы как готовый продукт. Фосфогипс промывают 208 г/ч водой и выводят в количестве 264 г/ч с влажностью 41,0%. При этом получают 235 г/ч промывного раствора (12% P_2O_5), который смешивают с частью (235 г/ч) первого фильтрата с получением 470 г/ч оборотного раствора фосфорной кислоты, содержащего 16,25% P_2O_5 и 0,93% MgO. Оборотный раствор фосфорной кислоты пропускают (с взрыхляющим потоком) через ионитный фильтр высотой 0,07 м и диаметром 0,03 м, содержащий 60 г катионита КУ–2 в Н–форме (в пересчете на воздушно-сухой катионит). Очищенный оборотный раствор фосфорной кислоты с содержанием 0,5% MgO непрерывно подают в реактор, что позволяет вести разложения фосфорита при содержании MgO в жидкой фазе реакционной пульпы, равным 1,2%. При этом достигали степени извлечения 97,8%, коэффициента отмывки 99,25% и коэффициента выхода 97%.

На основании проведенных исследований установлено, что для достижения оптимальной степени разложения высокомагнезиальных фосфатов и улучшении структуры кристаллов сульфата кальция необходимо поддерживать соотношение $\frac{MgO}{P_2O_5}\cdot 100\%$ в жидкой фазе экстракционной пульпы в интервале 5-7%. Таким образом снижение количества магния в системе до 1,20-1,5% (MgO) использованием очищенных от MgO до 0,5-1,0% оборотного раствора фосфорной кислоты, т.е. подключения в систему узла ионитной очистки приводит к расширению сырьевой базы процесса экстракции фосфорной кислоты путем вовлечения в прямую сернокислотную переработку высокомагнезиальных фосфоритов, содержащих 3,0-3,5% MgO.

Второй вариант регенерации: регенерацию ведут (без промывки ионита) раствором азотной кислоты концентрацией 45-55%. Получают азотнокислый раствор нитратов магния и кальция (несколько раз меньше, чем нитрат магния), содержащий фосфорную кислоту. Раствор аммонизируют и сушат, гранулируют с получением аммонитрофоса с хорошими физико-химическими свойствами.

Заключение.Снижение содержания магния в системе можно достичь одним несложным путем, т.е. путем обогащения высокомагнезиальных фосфатов введением в систему определенного количества богатого сырья – апатитового концентрата. Этот способ также исключает трудоемкие способы селективного извлечения магния из фосфатов и образования значительного количества стоков. Для обогащения высокомагнезиальных фосфатов («грубого» помола) следующего химического состава, в процентах: P_2O_5 = 25,53; CaO = 41,76; MgO = 3,50; R_2O_3 = 1,92; Fe_2O_3 = 0,86; CO_2 = 9,23; F = 2,75 и н.о. = 10,46, использован апатитовый концентрат следующего химического состава, в процентах P_2O_5 = 39,5; CaO = 51,9; MgO = 0,15; R_2O_3 = 1,35; F = 2,85 и н.о. = 1,1.

Условия опытов аналогичны с вышеуказанными – с тем отличием, что время пребывания пульпы в экстракторе составляет 6 ч, т.е. производительность установки 120 г/ч по фоссырью. Увеличение времени пребывания пульпы в экстракторе позволяет получение высоких коэффициентов извлечения, выхода при переработке высокомагнезиальных фосфатов, а также апатитового концентрата на фосфорную кислоту.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушуев Н. Н. Физико-химические основы влияния примесей фосфатного сырья в технологии фосфорсодержащих минеральных удобрений и чистых веществ.Автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Москва, 2000. – 52 с.
2. А.С. №791393 (СССР). Способ регенерации катионита.Аширов К.Г.,Садыков К.Г.,
3. Гафуров К.,Якубов Р.Я. Опубл 1.09.1980.
4. Шамшидинов И.Т. Разработка усовершенствованной технологии производства экстракционной фосфорной кислоты и получения концентрированных фосфорсодержащих удобрений из фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов: Дисс. ... докт. техн. наук. – Ташкент: ИОНХ АН РУз, 2017. – 193с.
5. Гафуров К., Шамшидинов И. Т.,Арисланов А. С. Сернокислотная переработка фосфоритов Каратау и сложных удобрений на их основе. Монография. 2020 г Издательство LAMBERT Academic Publishing. С.165
6. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Т.Маниески, Атамуродова С.И. Глутар кислотани гомоген усулда виниллаш реакцияси. // Композиционный материаллар журнали. Тошкент, -2018. -№4, 20-22 б.
7. Солиев М.И., Абдилалимов О., Нурмонов С.Э. Технология производства виниловых эфиров ментола и тимола // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – Мосвка, 2021. – № 9 (90). – С. 34-36 (02.00.00. № 1).
8. Солиев М.И., Абдилалимов О., Нурмонов С.Э. Реакция получения 3-винилоксиметил-хамазулена // Universum: химия и биология: научный журнал. – Москва, 2021. – № 1 (79). Часть 2. – С. 8-11 (02.00.00. № 2).

